

УДК 539.375

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ЖЕЛЕЗОМ И ЕГО ОКИСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ ТРЕНИИ

А. Л. ЗАЙЦЕВ, Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ, В. П. КИРИЛЕНКО

На основании изучения термоактивированного взаимодействия этиленгликоля с металлическим железом и его окисных соединений, предпринята попытка оценить физико-химические процессы, протекающие при граничной смазке. Методом термогравиметрии и пиролитической масс-спектрометрии установлено, что в зависимости от внешних условий присутствия на поверхности металла окисных или гидроокисных пленок, возбуждаются различные физико-химические процессы. Декарбонилирование и деструкция многоатомного спирта характерна для трения по окисленной поверхности металла. Трение по металлу, покрытому слоем гидрооксида, сопровождается образованием поверхностных алкоколятов с последующим их превращением в другие более устойчивые соединения, а также процессами дегидрирования, деструкции и окисления.

Ключевые слова: адсорбция; железо; оксид железа; термодесорбция газов; этиленгликоль.

Введение. Характеристики трения скольжения металлополимерных сопряжений в условиях граничной смазки существенно зависят от физико-химических процессов, протекающих в зоне трения. Одним из основных процессов, определяющих фрикционное взаимодействие в системе “металл — полимер — смазочный материал (СМ)” является деструкция смазочного материала. Образующиеся при этом низкомолекулярные соединения в результате трибохимических реакций с поверхностью металла обеспечивают формирование в смазочной среде новых соединений, изменяющих свойства поверхностных слоев металла и, в целом, характеристики трения. Кроме этого граничное трение в значительной мере определяется каталитическими явлениями, от которых зависит состав продуктов трибохимических реакций [1]. Существенное влияние на химический состав адсорбированного поверхностью металла слоя оказывают также окислительные процессы, протекающие с участием растворенного в СМ кислорода. Присутствие в зоне трения продуктов полного окисления СМ, в частности воды, инициируют окислительные реакции с формированием пленок оксидов, гидрооксидов и металло-органических соединений, что предопределяет характер фрикционного взаимодействия.

Хотя многоатомные спирты широко используются в триботехнике для изготовления жидких СМ, смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей, физико-химические процессы их фрикционного взаимодействия с металлом, в настоящее время изучены недостаточно. Имеющиеся экспериментальные данные о механизме взаимодействия спиртов с металлом при повышенных температурах в ряде случаев противоречивы. Например, в условиях статического нагрева разложение многоатомных спиртов на поверхности меди сопровождается выделением водорода, продуктов полного и неполного окисления, а также непредельных углеводородов [2]. Предположительно, взаимодействие осуществляется в результате избирательной адсорбции молекул спирта, ориентирующихся ОН-группой на активных центрах поверхности металла; активации и ослабления связи О—Н, что приводит к отрыву водорода и десорбции альдегида.

В работах [3—6] приводятся аргументы в пользу химической природы связи спиртов с поверхностью металла через кислородный атом с образованием алкилокси-структур и алко-

голятоподобных соединений. Десорбция спирта с разрывом связи С—О сопровождается хемосорбцией алкил-радикалов на поверхность, а кислород образует с атомами металла связь, аналогичную связи металл — кислород в оксидах. Взаимодействие ароматических спиртов с поверхностью металла, а также устойчивость комплексных соединений, определяемая прочностью донорно-акцепторной химической связи [5] зависит от места замещения спиртовых групп в ароматической структуре [6]. Низкомолекулярные спирты характеризуются наиболее высокой адсорбцией, которая на железе сопровождается отщеплением водорода и образованием алкоколятов [3, 11], которые могут формироваться в результате взаимодействия спирта с поверхностью компактного металла, так и его окисла или карбида.

Продукты неполного окисления спирта, в частности кислоты, кетоны и сложные эфиры взаимодействуют с поверхностью металла по разным механизмам. Вследствие образования поверхностных соединений адсорбция кислот подчиняется мономолекулярному закону и имеет необратимый характер, тогда как для эфиров и кетонов вид адсорбции зависит от концентрации адсорбата [9—11].

Продукты полного окисления органических соединений могут участвовать в последующем окислении поверхности металла, механизм начальной стадии которого обсуждается в работах [7, 8]. Взаимодействие паров воды с поверхностью железа прекращается после создания двумерных поверхностных фаз. Вода находится на поверхности металла в виде молекулярной воды; воды, связанной с поверхностью железа через атом кислорода и в виде хемосорбированных ОН-ионов. На начальной стадии окисления обнаружено образование кластеров окислов и установлено повышение энергии активации адсорбции воды в присутствии незначительных количеств хемосорбированного кислорода. При взаимодействии железа с водой наибольшее влияние на образование окисных соединений (оксиды, оксигидрооксиды) оказывает растворенный в ней молекулярный кислород [14, 15]. Свободный доступ кислорода приводит к полному окислению железа до трехмерного окисла $FeO(OH)$ и небольших количеств Fe_3O_4 . Степень окисления металла зависит от количества адсорбированного поверхностью атомарного водорода. Например, строение гликолятных и гидроксокомплексов железа [16], образующихся в водно-гликолевом СМ, зависит от концентрации ионов водорода.

В случае окисленной поверхности металла, как следует из работ [12, 13], существенно изменяется адсорбируемость полярных органических веществ, особенно в присутствии воды. На гидратированной поверхности взаимодействие полярных групп с оксидом железа ослабляется и одновременно повышается адсорбционная емкость по сравнению с негидратированной поверхностью.

Анализ литературных данных показывает, что в результате адсорбционного взаимодействия СМ и продуктов его деструкции с металлом возможно образование различных поверхностных соединений, химический состав которых будет зависеть от исходного состояния поверхности металла, т.е. определяться присутствием на ней связанного кислорода. Поскольку в реальных условиях поверхность металла адсорбирует воду и кислород, то и наибольшее влияние на адсорбируемость и взаимодействие смазки с металлом будут оказывать скопления оксидов и гидроксидов металла. В этой связи, целью настоящей работы явилось моделирование физико-химических процессов трения в системе “этиленгликоль — железо” на основе изучения газообразных продуктов десорбции железа, его оксидов и гидроксидов при их термически активированном взаимодействии с этиленгликолем.

Методика экспериментов. Для проведения исследований применялся метод пиролитической масс-спектрометрии, использующийся для анализа химического состава газообразных продуктов термического разложения различных материалов [17, 18]. Эксперименты проводились на время-пролетном масс-спектрометре МСХ-6, с разрешающей способностью $350 m/dm$ по криптону. Масс-спектрометр соединялся с кварцевой ампулой пиролизера, помещенного в печь, оснащенную устройством программируемого нагрева. Пиролиз проводили в интервале температур $20+800$ °С при откачке анализируемой пробы до остаточного давления $p = 50$ Па. Навеска исследуемого образца подбиралась таким образом, чтобы максимальное давление в пиролизере не превышало 100 Па. Введение порции газа в анализатор масс-спектрометра осуществляли с использованием пьезокерамического натекателя, позволяющего контролировать давление газа с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Концентрация ионов данного газа оценивалась как отношение интенсивности принадлежащего ему пика I_i к полному ионному току ΣI_i . Анализировался состав летучих продуктов термодесорбции и

пиролиза, имеющих молекулярную массу до 70 а.е.м., которые не конденсировались на стенках пиролизера и системы напуска. Более тяжелые продукты конденсировались в холодной части пиролизера. Скорость нагрева анализируемой пробы во всех экспериментах составляла 10 град/мин.

Для изучения взаимодействия этиленгликоля (ЭГ) с железом были проведены термогравиметрические исследования с использованием специально разработанных вакуумных весов, позволяющих производить измерения с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ г. Измерение массы проводили одновременно с регистрацией изменения давления в камере пиролизера при помощи термопарно-манометрического преобразователя. Перед началом экспериментов образцы предварительно вакуумировались до стабилизации массы.

В качестве объектов исследования использовалась окись железа Fe_2O_3 , квалификации х.ч. (ТУ 6-09-3024-78); карбонильное железо особой чистоты (ТУ 6-09-03-329-78); этиленгликоль (ГОСТ 10164-75). Гидрооксид железа получали путем осаждения хлорида железа (ТУ 6-09-1007-77) гидроокисью натрия в водном растворе при $\text{pH} = 8$. Осадок гидроокиси железа промывали водой и сушили при температуре 80 °С в вакууме. Обработку материалов ЭГ проводили следующим образом. Тонкодисперсный порошок с известной удельной поверхностью, определенной методом фильтрации разряженного воздуха [19] и составляющей соответственно 0,153 м²/г (Fe); 15 м²/г (Fe_2O_3); 7 м²/г ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) перетирался в агатовой ступке с ЭГ в течение двух минут в количестве, составляющем 4–6% от массы образца. Далее обработанный порошок помещался в пиролизер, где производилась вакуумная сушка до достижения постоянной массы, контролируемой весами и последующий термодесорбционный и масс-спектрометрический анализ.

Результаты исследований. Для выяснения термических свойств и газовой выделения, были проанализированы термические зависимости изменения массы и давления летучих, десорбирующегося с поверхности и объема исследуемых материалов при нагреве. Так, с поверхности железа (рис. 1а) до температур 150–200 °С удаляется незначительное количество газов. При увеличении температуры до 420 °С масса образца немного уменьшается. Более высокий нагрев, сопровождается резким ростом газовой выделения, достигающего при 540 °С 11 Па/м² с потерей массы, составляющей около 1,2% от исходной.

Обработка железа ЭГ существенно изменяет характер термодесорбции: давление газов увеличивается при 100–200 °С и в области 300–400 °С. Значительно снижается интенсивность пиков при 480 и 540 °С. Наиболее заметное уменьшение массы образца происходит при нагреве до температур 150–160 °С и выше 400 °С, что обусловлено десорбцией и разложением продуктов взаимодействия со связанным ЭГ. В высокотемпературной области суммарная потеря массы образца меньше исходной на 0,5%.

Термодесорбция газов с поверхности Fe_2O_3 характеризуется незначительной потерей массы при низких температурах и более существенной при $T > 200$ °С (около 1%). На кривых изменения давления выделяются два максимума, которые соответствуют 120 и 280 °С. Некоторое увеличение давления происходит в области высоких температур (рис. 1б).

После обработки ЭГ на термогравиметрической кривой можно выделить три участка, в которых происходит наиболее заметное изменение массы, коррелирующее с максимумами на температурной зависимости давления в пиролизере. Как и в случае железа, наблюдается увеличение потери массы образца при температурах до 150, в области 300 °С и выше 400 °С. Существенное повышение давления при 300 и 550 °С является следствием выделения простейших низкомолекулярных летучих. Сравнение спектров десорбции железа и его оксида свидетельствует о том, что пик при 300 °С связан с разложением соединений одной природы.

Исходный гидрооксид железа показывает более высокую потерю массы и выход летучих по сравнению с железом и его оксидом. Разложение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сопровождается выделением низкомолекулярных соединений с высоким выходом, достигающим 17,5%, который соответствует стехиометрическому содержанию воды и протекает в три стадии с интенсивной потерей массы при 150, 420 и 600 °С. На первой стадии наибольшее изменение массы сопровождается интенсивным газовой выделением, обусловленным удалением связанной воды. Вторая стадия характеризуется низким газовой выделением и высокой потерей массы, что предполагает выход более тяжелых продуктов (рис. 1в).

Гидрооксид железа, обработанный ЭГ, имеет высокую относительную потерю массы, разделяющуюся уже на четыре участка, которые соответствуют 110, 200, 250 и 560 °С. Первые

два, обусловленные выделением воды и адсорбированного ЭГ, не разделяются на кривых газовой выделения, что указывает на образование подвижных ассоциатов ЭГ с водой. Появление резких пиков роста давления, соответственно с большой и малой потерей массы, свидетельствуют о выходе различных по молекулярной массе соединений. Пик при 580 °С может быть связан с разложением продуктов взаимодействия ЭГ и Fe(OH)₃. При температурах до 400 °С на кривой газовой выделения один из максимумов Fe(OH)₃ совпадает с максимумом Fe₂O₃ в области 300 °С (рис. 1б). Сравнительная зависимость термодесорбции для Fe и Fe(OH)₃ показывает, что примерно одинаковое изменение массы наблюдается в одном интервале температур 540—580 °С.

Для определения химического состава продуктов термодесорбции были проведены масс-спектрометрические исследования. Рассмотрим последовательно молекулярный состав газов, выделяющихся из поверхностного слоя порошков железа, оксида и гидроксидов железа.

Железо (Fe). Анализ температурных зависимостей ионного тока, от основных низкомолекулярных соединений, выделяющихся при нагреве Fe показывает, что ими являются CO₂, азот и водород (рис. 2а). Выделение CO₂ начинается при температурах около 200 °С, а выделение водорода — при 350 °С. Интенсивное удаление молекулярного азота ($m/z = 28$), коррелирующее с выходом атомарного азота ($m/z = 14$), наблюдается при температуре 400 °С. Азот, как известно, хорошо растворяется в междоузлиях кристаллической решетки и прекрасно адсорбируется поверхностью железа [20]. Пик при 200 °С ($m/z = 14$) может быть связан как с выходом атомарного азота, так и с выходом ионов CH₂.

После обработки ЭГ состав продуктов десорбции существенно изменяется (рис. 2б). При низких температурах наблюдается значительный выход воды, выделение которой продолжается вплоть до 250—300 °С.

В интервале температур 200—300 °С в масс-спектрах появляются ионы с $m/z = 14$ (CH₂), 16 (CH₄), 28 (CO, C₂H₄), 29 (COH, C₂H₅), 43 (C₃H₇, C₂H₃O), 44 (C₃H₈, C₂H₄O, CO₂). При 250—450 °С наблюдается корреляция между выделением ионов с $m/z = 26$ (C₂H₂), 27 (C₂H₃), 28 (C₂H₄, CO), 31 (CH₂OH), 43 (C₂H₃O, C₃H₇). Начиная с 300 °С, выделяется водород, максимум выхода которого совпадает с максимумом для чистого железа. При повышенных температурах в масс-спектрах фиксируются в основном ионы, принадлежащие CO₂, CO, C₂H₄, C₃H₇, атомарному и молекулярному азоту.

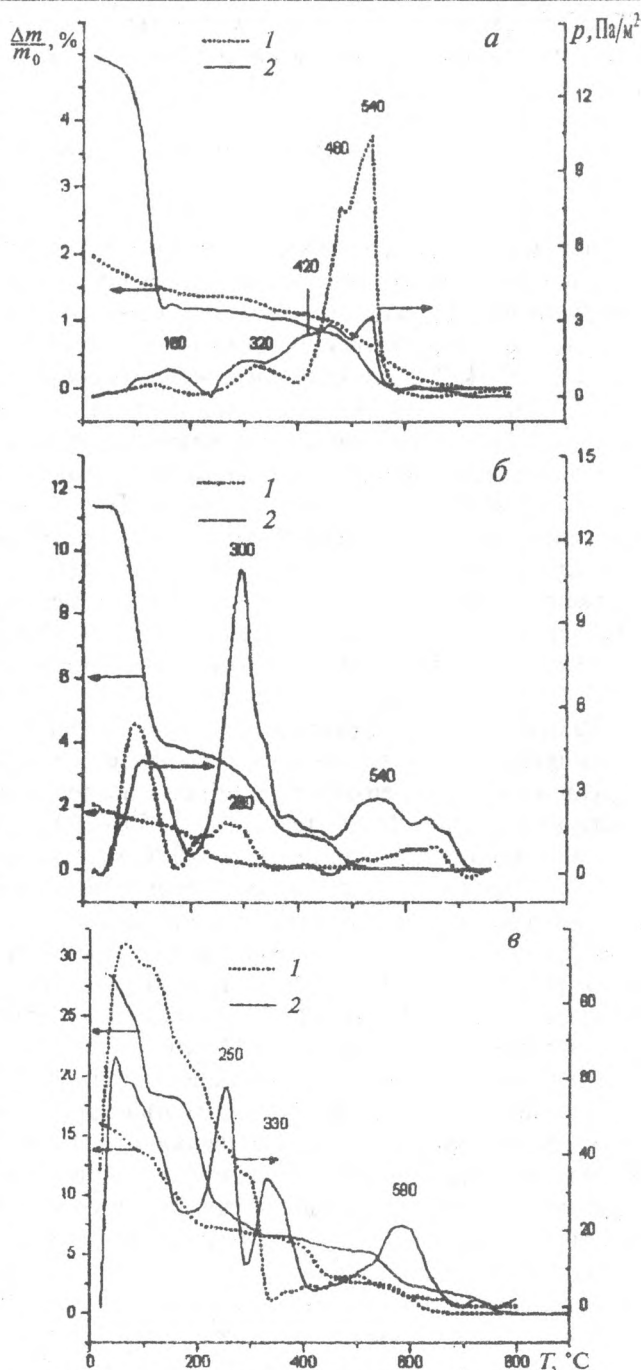


Рис. 1. Зависимость изменения массы и давления легких поверхностью и объемом исследуемых материалов, десорбируемых при нагреве: а — металлическое железо; б — оксид железа; в — гидроксид железа; 1 — исходное состояние; 2 — обработка ЭГ

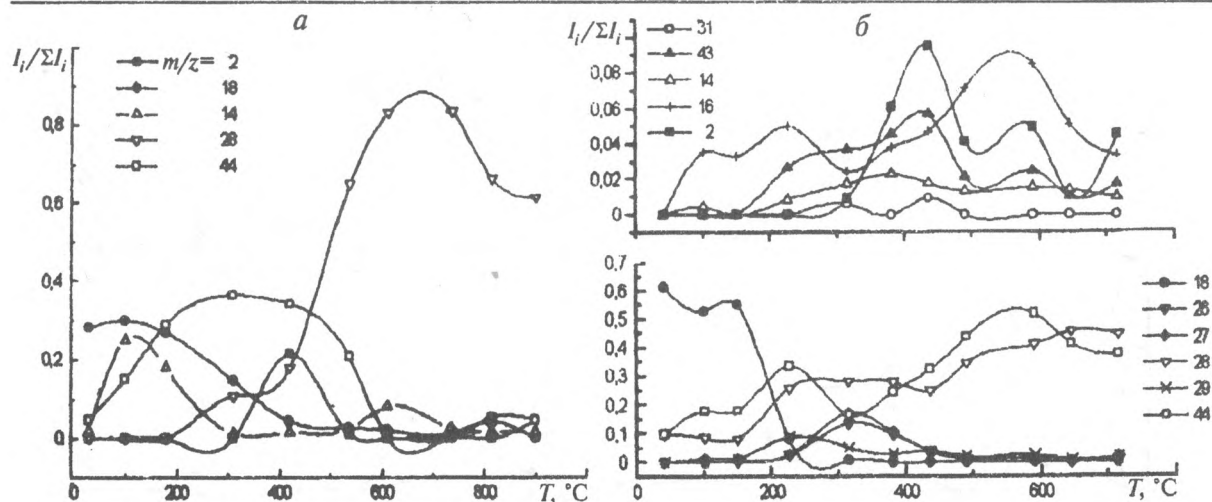


Рис. 2. Химический состав газов, десорбируемых порошком железа: а — исходное состояние; б — обработка ЭГ

Оксид железа (Fe_2O_3). Результаты исследования химического состава низкомолекулярных продуктов десорбции с поверхности оксида железа показывают (рис. 3а), что необработанная окись железа характеризуется выделением воды и оксидов углерода. Термодесорбция воды наблюдается до 500°C , что свидетельствует о присутствии на поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и различных гидроксокомплексов железа. Монооксид и двуокись углерода десорбируются соответственно при 150 и 100°C . Кроме этого, в интервале температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ наблюдается выделение летучих с $m/z = 43$, относящимся к фрагментам $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Симбатное выделение ионов с $m/z = 43, 44$ может свидетельствовать о присутствии на поверхности Fe_2O_3 ацетальдегида.

Fe_2O_3 , обработанный ЭГ, характеризуется более сложными спектрами термодесорбции и составом низкомолекулярных соединений (рис. 3б). Значительно увеличивается выход CO , CO_2 и H_2O , которая является основным газом, десорбирующимся до температур 150°C . Появляются летучие с $m/z = 16, 26, 27, 29, 43$. При температурах $100\text{--}250^\circ\text{C}$ зафиксирован интенсивный пик, принадлежащий ионам CH_2OH , а при $200\text{--}400^\circ\text{C}$ в незначительных количествах отмечено выделение H_2 .

Гидроксид железа [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Гидрооксиды железа в исходном состоянии при $T < 100^\circ\text{C}$ десорбируют воду и оксиды углерода (рис. 4а). На его поверхности обнаружены следы низкомолекулярных углеводородов ($m/z = 26, 29, 43$) и CO_2 . При температурах 300°C интенсивно выделяется CO . Присутствие оксидов углерода свидетельствует об образовании на поверхности карбонильных и карбоксильных комплексных соединений с окислами

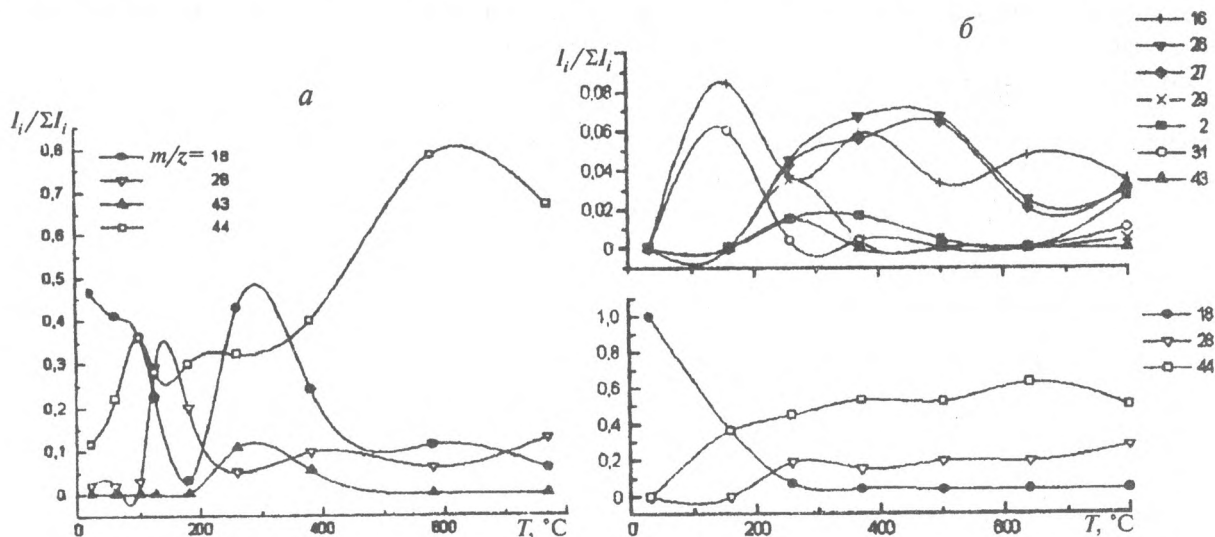


Рис. 3. Химический состав газов, десорбируемых оксидом железа: а — исходное состояние; б — обработка ЭГ

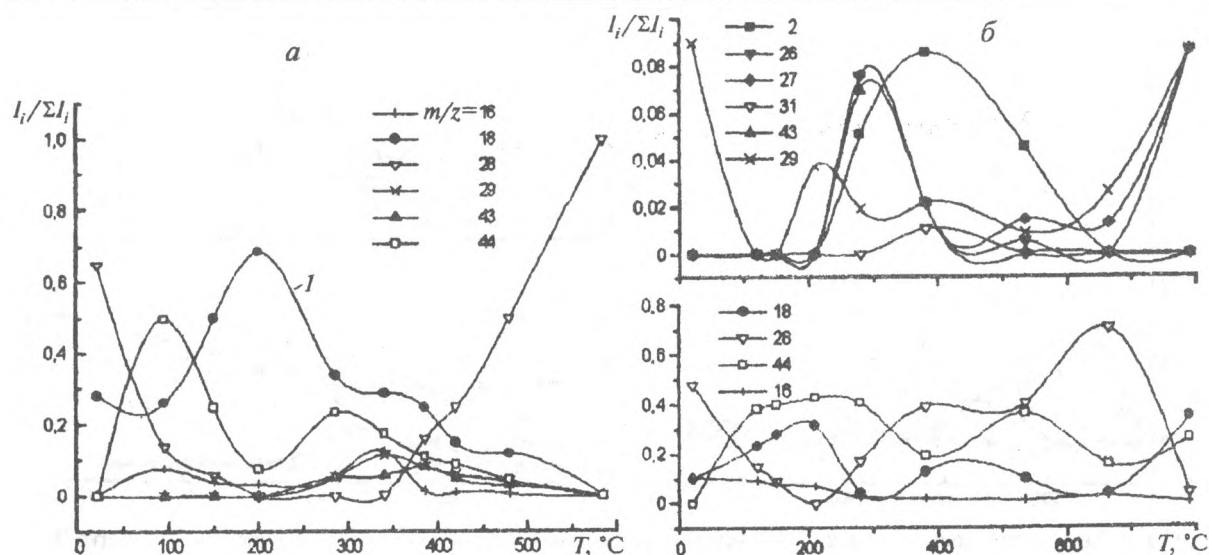


Рис. 4. Химический состав газов, десорбируемых гидроксидом железа: *а* — исходное состояние; *б* — обработка ЭГ

железа и водой. Выделение воды протекает в два этапа: при низких температурах выделяется чистая конституционная вода, а при более высоких (300–400 $^{\circ}\text{C}$) — вода с примесью двуокиси углерода.

После обработки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в области низкотемпературной десорбции наблюдается снижение выхода воды и повышение выделения оксидов углерода. При температуре 250 $^{\circ}\text{C}$ зафиксированы резкие пики ионов с $m/z = 26, 29, 43, 44$ (рис. 4б), соответствующие непредельным и кислородсодержащим соединениям. Повышение температуры ведет к выделению ионов с $m/z = 31, 43, 45$, принадлежащих спиртовым группам ЭГ. Начиная с 250 $^{\circ}\text{C}$, выделяется водород, содержание которого в летучих достигает 10%, что намного превосходит выход водорода, наблюдающийся у обработанных Fe и Fe_2O_3 . При температурах 500 $^{\circ}\text{C}$ выделяются только оксиды углерода. Полученные данные позволяют предполагать, что гидроксид железа более активно реагирует с ЭГ по сравнению с карбонильным железом и Fe_2O_3 , что может являться следствием конденсации гидроксильных групп ЭГ и гидроксида железа. Последний процесс способствует образованию алкоксиструктур и поверхностных алкоголятов железа, которые отличаются низкой температурной стойкостью. Это подтверждается химическим составом ионов, образующихся в результате разложения и фрагментации алкоголятоподобных соединений при $T = 250$ $^{\circ}\text{C}$.

Обсуждение. Полученные данные показывают, что при обработке ЭГ чистого железа, а также Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ протекают физико-химические процессы, связанные с образованием одинаковых или подобных по химическому составу соединений. Однако в зависимости от количественного соотношения Fe, Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и образующихся поверхностных соединений физико-химические превращения в значительной степени отличаются друг от друга.

В исходном состоянии поверхностный слой Fe адсорбирует воду и CO_2 , причем, судя по спектрам термодесорбции, энергия связи физически адсорбированной H_2O с поверхностью металла ниже, чем у оксидов углерода. Хемосорбционные слои воды и CO_2 при низких температурах могут трансформироваться в угольную кислоту с образованием на поверхности карбоната железа. Поверхность металла содержит тончайшие пленки гидроксидов, карбонатов, оксалатов и других соединений железа с простейшими неорганическими соединениями. Обнаруженное высокотемпературное выделение CO , CO_2 , N_2 и H_2 обусловлено присутствием их в исходном металле в виде раствора в кристаллической решетке.

На поверхности железа, подвергнутого обработке ЭГ, находится полимолекулярный слой низкомолекулярных соединений, который по своему химическому составу существенно отличается от адсорбционного слоя, находящегося на поверхности необработанного железа. Первоначальная адсорбция ЭГ, приводя к увеличению газовыделения при низких и средних температурах, способствует перераспределению низкомолекулярных соединений, часть из которых удаляется вместе с физически адсорбированным ЭГ, а другая остается в виде хемосорбированного слоя алкоголятов металла. Образование последних подтверждается

выделением фрагментных ионов C_2H_3O и C_2H_4O ($m/z = 43, 44$) при 250—300 °С. Алкоголяты, возможно, образуются и при участии растворенных в поверхностном слое газов, которые вытягиваются из него вследствие хемосорбции гидроксильных групп этиленгликоля. Это подтверждается снижением выхода продуктов десорбции в области высоких температур. Разложение при повышенных температурах алкоголятов, формирующихся в результате непосредственной конденсации ЭГ и поверхностных гидроокисных пленок, приводит к образованию более термостойких гидроксикарбоксильных комплексов и карбонатов. Последние разлагаются на CO_2 и FeO при температурах, превышающих 400 °С [21]. По другим данным $FeCO_3$ разлагается уже при 300 °С [22].

На железе после обработки ЭГ кроме повышенного содержания воды, физически связанной с поверхностью, адсорбируются продукты разложения ЭГ, в частности, низкомолекулярные спирты, ненасыщенные углеводороды и водород. Предположительно, эти соединения связаны силами химической адсорбции с $FeCO_3$, который также присутствует на поверхности. Следует отметить, что при адсорбции ЭГ, судя по изменению интенсивности пиков при 500 °С, на поверхности Fe и, возможно, в поверхностном слое происходит вытеснение молекулярного и атомарного азота кислородом или углеродом, образующихся в результате разложения карбонильных и карбоксильных соединений на углерод и кислород с последующей диффузией CO, атомарного углерода и кислорода в объем Fe.

При низких температурах происходит поликонденсация ЭГ на поверхности железа, с выделением значительного количества воды. Повышение температуры приводит к деструкции продуктов полимеризации ЭГ на алкильные радикалы, альдегиды и CO, которые легко удаляются с поверхности.

В случае присутствия на поверхности металла окисного слоя ее химический состав в результате хемосорбции существенно изменяется в сторону образования гидрооксидов, алкоголятов, карбонатов, оксалатов и других солей железа. Выделение при низких температурах H_2O , CO_2 и CO, а при 300 °С — C_2H_3O , C_2H_4O и H_2O доказывает существование органических и неорганических соединений на поверхности Fe_2O_3 .

После обработки Fe_2O_3 ЭГ последний не полностью удаляется с поверхности оксида, поскольку частично реагирует с адсорбатом, т. е. некоторая часть ЭГ необратимо адсорбируется поверхностью оксида, образуя соединения, имеющие высокую энергию активации термодесорбции. При этом появление ионов CH_3OH и CH_4 при $T < 250$ °С показывает, что ЭГ разлагается на простейшие соединения в результате процессов реадсорбции. Интенсивное выделение CO, H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_5 при 300 °С доказывает, что на поверхности Fe_2O_3 находятся не только алкоголяты, но и ненасыщенные и насыщенные углеводороды.

Выделение водорода можно рассматривать как результат дегидрирования ЭГ, адсорбированного на Fe_2O_3 . Увеличение выхода углеводородов при одновременном росте выхода оксидов углерода, свидетельствует о процессе декарбоксилирования ЭГ. При взаимодействии с оксидом железа ЭГ подвергается деструкции, которая сопровождается расщеплением молекулы на углеводородные радикалы, простые спирты и оксиды углерода.

Если поверхность Fe покрыта тонким слоем $Fe(OH)_3$, то кроме конституционной воды такой слой содержит физически и химически связанные оксиды углерода. Совместное выделение H_2O и CO_2 указывает на образование гидрокарбонатных комплексных соединений железа в объеме и в поверхностном слое $Fe(OH)_3$. При взаимодействии с ЭГ образуются многочисленные низкомолекулярные соединения, существование которых подтверждается данными масс-спектрометрии. Интенсивные пики десорбции при 250 и 330 °С обусловлены выделением неопределенных и кислородсодержащих фрагментов и свидетельствуют о протекании дегидрирования, окисления и разложения ЭГ на поверхности гидрооксида, которые обусловлены образованием в значительных количествах поверхностных алкоголятов и их разложением. Значительный выход H_2 и CO при 350—400 °С может быть следствием деградации гидридных комплексов или формиатов железа.

Заключение. Результаты проведенных исследований позволяют следующим образом представить механизм взаимодействия ЭГ с железом. Начальная стадия адсорбции осуществляется за счет гидроксильных групп ЭГ, которые, закрепляясь на поверхности железа посредством атома кислорода, могут удалять водород. Последний, являясь инициатором поликонденсации способствует выделению молекул воды, которая реагирует с поверхностными атомами железа с образованием связи Fe—OH. Далее осуществляется прямое взаимо-

действие поверхностных гидроксидов с ЭГ, сопровождаемым образованием алкоксиструктур и выделением конденсационной воды.

Декарбоксилирование и деструкция многоатомных спиртов при трении по поверхности металла, покрытого слоем гидроксида, по-видимому, сопровождается образованием поверхностных алколятов с последующим их превращением в другие более устойчивые соединения, дегидрированием, деструкцией и окислением.

Обозначения

m , z — масса и заряд иона; T — температура; I_i — интенсивность тока i -ого иона; ΣI_i — полный ионный ток; Δm — потеря массы; m_0 — исходная масса; p — давление газа, десорбируемого с единичного участка поверхности.

Литература

1. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Под ред. А. И. Свириденка. Москва: Машиностроение (1986)
2. Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Ленинград: ГНТИ (1959)
3. Пичугин В. Ф., Колесников И. М. О механизме высокой износостойкости контактирующих поверхностей с металлосодержащими пленками, сформированными в процессе трения // Поверхность. Физика, химия, механика (1988), № 7, 132—141
4. Акимов А. Г., Макарьчев Ю. Б. Исследование начальной стадии взаимодействия алюминия с парами этанола и ацетона // Поверхность. Физика, химия, механика (1983), № 6, 126—131
5. Деркачева Е. С., Гинзбург Л. В., Воюцкий С. С., Медведева А. М. О механизме связи адгезива с металлом // ВМС, Б XIV (1972), № 6, 465—469
6. Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А. Изучение адсорбции метилольных производных фенола на металлической поверхности // ВМС, А XXII (1980), № 6, 1222—1227
7. Акимов А. Г. Начальные стадии окисления металлических систем. Электронно-спектроскопические исследования // Поверхность. Физика, химия, механика (1984), № 10, 5—22
8. Dwyer D. J., Simmons G. W., Wei R. P. A study of the initial reaction of water vapor with Fe(001) surface // Surface Science, 64 (1977), 617—632
9. Лунина М. А., Корнев А. Д. Адсорбция из углеводородных сред на высокодисперсном железе // Журн. физ. химии, 45 (1971), вып. 3, 715—717
10. Корнев А. Д., Лунина М. А. Адсорбция жирных кислот и мыл на металлических порошках // Журн. физ. химии, 43 (1969), вып. 6, 1605—1608
11. Ромина Н. Н., Лунина М. А., Залкинд А. И. Исследование поверхностного взаимодействия металлов с полярными органическими средами // Журн. физ. химии, 50 (1976), вып. 4, 972—973
12. Кутьин А. П., Евтюков Н. З., Мишин С. А., Яковлев А. Д. Исследование адсорбции низкомолекулярных веществ на поверхности оксида железа // Лакокрасочные материалы и их применение (1985), № 3, 12—13
13. Кутьин А. П., Евтюков Н. З., Мишин С. А., Яковлев А. Д. Адсорбция низкомолекулярных веществ на поверхности α -Fe₂O₃ // Журн. прикл. химии (1985), № 5, 1140—1142
14. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Москва: Химия (1989)
15. Астанина А. Н., Руденко А. П. Об участии воды в реакции окисления железа молекулярным кислородом в водном растворе // Журн. физ. химии, 51 (1977), вып. 9, 2264—2268
16. Никольский Б. Н., Пальчевский В. В., Щербакова В. И. Гликолятные комплексы железа // Журн. физ. химии, 49 (1975), вып. 6, 1564—1565
17. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. Москва: Химия (1980)
18. Gibson E. K. Thermogravimetric — quadrupole mass-spectrometric analysis of geological samples // Thermochim. Acta (1972), №4, 49—56

19. Дерягин Б. В., Захаева Н. Н., Талаев М. З., Филиповский В. В. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. Москва: Изд-во АН СССР (1957)
20. Трепвел Б. Хемосорбция. Пер. с англ. Москва: Ин. лит. (1958)
21. Свойства неорганических соединений. Справочник. Ленинград: "Химия" (1983)
22. Горбунов Н. И., Цюрупа И. Г., Шурыгина Е. А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. Москва: Изд-во АН СССР (1952)

Поступила в редакцию 15.09.97.

Zajtsev A. L., Pleskachevskii Yu. M., Kirilenko V. P. **Chemophysical processes induced by friction between ethylene glycol, iron and its oxides.**

It has been endeavored to identify chemophysical processes during friction under boundary lubrication conditions by investigating the thermoactivated reactions of ethylene glycol with metallic iron and oxide compounds. Thermogravimetry and pyrolytic mass-spectrometry have revealed a relationship between the conditions of frictional interactions and the presence of predominantly oxide or hydroxide films on the metallic surface inducing various chemophysical processes. Decarboxylation and destruction of multiatomic alcohol are typical for the friction over the oxidized iron surface. Friction on the metal coated with a layer of hydroxide is accompanied by the appearance of surface alcoholates followed by their transformation into other stabler compounds and by the processes of dehydration, destruction and oxidation.